



JP11343109

Biblio



CARBON MATERIAL AND ITS PRODUCTION, NEGATIVE POLE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

Patent Number: JP11343109

Publication date: 1999-12-14

Inventor(s): FUJIWARA MASARU; FUJIMOTO HIROYUKI; MABUCHI AKIHIRO; KITABA KATSUYA; KAKAZU TAKANORI; NATARAJAN CHINNASAMY

Applicant(s):: OSAKA GAS CO LTD

Requested Patent: ☐ JP11343109

Application Number: JP19990068342 19990315

Priority Number (s):

IPC

Classification: C01B31/02 ; C10C3/02 ; H01M4/02 ; H01M4/58 ; H01M10/40

EC

Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a carbon material for achieving a lithium secondary battery high in initial efficiency and also large in discharge capacity.

SOLUTION: The carbon material contains a carbonaceous material and at least one kind among metals capable of forming alloys with lithium or their compds. As one form of the carbon material, for example, the carbonaceous material contains at least one kind metal capable of forming the alloy with lithium. The other form of the carbon material is, for example, a mixture of the carbonaceous material with at least one kind metal capable of forming the alloy the lithium. Here, the metal capable of forming the alloy with lithium is, for example, at least one kind selected from the group consisting of calcium, strontium, barium, iridium, silver, cadmium, mercury, boron, aluminum, gallium, indium, thallium, silicon, tin, lead, antimony, bismuth and tellurium.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11343109 A**

(43) Date of publication of application: **14 . 12 . 99**

(51) Int. Cl

C01B 31/02
C10C 3/02
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21) Application number: **11068342**

(22) Date of filing: **15 . 03 . 99**

(30) Priority: **25 . 03 . 98 JP 10 76814**

(71) Applicant: **OSAKA GAS CO LTD**

(72) Inventor: **FUJIWARA MASARU**
FUJIMOTO HIROYUKI
MABUCHI AKIHIRO
KITABA KATSUYA
KAKAZU TAKANORI
NATARAJAN CHINNASAMY

**(54) CARBON MATERIAL AND ITS PRODUCTION,
NEGATIVE POLE FOR LITHIUM SECONDARY
BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a carbon material for achieving a lithium secondary battery high in initial efficiency and also large in discharge capacity.

SOLUTION: The carbon material contains a carbonaceous material and at least one kind among metals capable of forming alloys with lithium or their compds. As one form of the carbon material, for example,

the carbonaceous material contains at least one kind metal capable of forming the alloy with lithium. The other form of the carbon material is, for example, a mixture of the carbonaceous material with at least one kind metal capable of forming the alloy the lithium. Here, the metal capable of forming the alloy with lithium is, for example, at least one kind selected from the group consisting of calcium, strontium, barium, iridium, silver, cadmium, mercury, boron, aluminum, gallium, indium, thallium, silicon, tin, lead, antimony, bismuth and tellurium.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-343109

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.⁹
C 0 1 B 31/02
C 1 0 C 3/02
H 0 1 M 4/02
4/58
10/40

識別記号
1 0 1

F I
C 0 1 B 31/02
C 1 0 C 3/02
H 0 1 M 4/02
4/58
10/40

1 0 1 Z
E
D
Z

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-68342
(22) 出願日 平成11年(1999) 3 月15日
(31) 優先権主張番号 特願平10-76814
(32) 優先日 平10(1998) 3 月25日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000284
大阪瓦斯株式会社
大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号
(72) 発明者 藤原 賢
大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号
大阪瓦斯株式会社内
(72) 発明者 藤本 宏之
大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号
大阪瓦斯株式会社内
(72) 発明者 馬淵 昭弘
大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号
大阪瓦斯株式会社内
(74) 代理人 弁理士 市川 恒彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素材料およびその製造方法、リチウム二次電池用負極並びにリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 初期効率が高かつ放電容量が大きなりチウム二次電池用負極を達成するための炭素材料を実現する。

【解決手段】 炭素材料は、炭素質材料と、リチウムと合金を形成し得る金属およびその化合物のうちの少なくとも1種とを含むものである。この炭素材料の一形態は、例えば、炭素質材料がリチウムと合金を形成し得る少なくとも1種の金属を含有している。また、この炭素材料の他の形態は、例えば、炭素質材料と、リチウムと合金を形成し得る少なくとも1種の金属との混合物である。ここで、リチウムと合金を形成し得る金属は、例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イリジウム、銀、カドミウム、水銀、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、スズ、鉛、アンチモン、ビスマスおよびテルルからなる群から選ばれた少なくとも1種である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素質材料と、

リチウムと合金を形成し得る金属およびその化合物のうちの少なくとも1種と、を含む炭素材料。

【請求項2】前記炭素質材料が前記金属およびその化合物のうちの少なくとも1種を含有している、請求項1に記載の炭素材料。

【請求項3】前記炭素質材料と前記金属およびその化合物のうちの少なくとも1種との混合物である、請求項1に記載の炭素材料。

【請求項4】前記金属がカルシウム、ストロンチウム、バリウム、イリジウム、銀、カドミウム、水銀、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、スズ、鉛、アンチモン、ビスマスおよびテルルからなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項1、2または3に記載の炭素材料。

【請求項5】前記炭素質材料は、積層指数が0.3～0.8である、請求項1、2、3または4に記載の炭素材料。

【請求項6】加熱処理により炭素質材料に変換し得る炭素質材料用原料と、リチウムと合金を形成し得る金属およびその金属の化合物のうちの少なくとも1種と、前記炭素質材料用原料を架橋するための架橋剤とを含む混合物を調製する工程と、前記混合物を酸触媒の存在下で加熱処理して炭素前駆体を得る工程と、前記炭素前駆体を炭化する工程と、を含む炭素材料の製造方法。

【請求項7】前記炭素前駆体を炭化する前に不融化する工程をさらに含む、請求項6に記載の炭素材料の製造方法。

【請求項8】前記炭素質材料用原料がピッチおよびターールのうちの少なくとも1種である、請求項6または7に記載の炭素材料の製造方法。

【請求項9】前記金属がカルシウム、ストロンチウム、バリウム、イリジウム、銀、カドミウム、水銀、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、スズ、鉛、アンチモン、ビスマスおよびテルルからなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項6、7または8に記載の炭素材料の製造方法。

【請求項10】炭素質材料の粉末と、リチウムと合金を形成し得る金属およびその化合物のうちの少なくとも1種の粉末とを混合する工程を含む、炭素材料の製造方法。

【請求項11】前記炭素質材料は、加熱処理により炭素質材料に変換し得る炭素質材料用原料と、前記炭素質材料用原料を架橋するための架橋剤とを含む混合物を調製する工程と、前記混合物を酸触媒の存在下で加熱処理して炭素前駆体を得る工程と、前記炭素前駆体を炭化する工程とを含む工程を経て得られたものである、請求項1

0に記載の炭素材料の製造方法。

【請求項12】前記炭素質材料用原料がピッチおよびターールのうちの少なくとも1種である、請求項11に記載の炭素材料の製造方法。

【請求項13】請求項1、2、3、4または5に記載の炭素材料のリチウム二次電池用負極材料としての使用。

【請求項14】請求項1、2、3、4または5に記載の炭素材料を含む、リチウム二次電池用負極。

10 【請求項15】請求項14に記載のリチウム二次電池用負極を備えたリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、炭素材料、特に、リチウム二次電池用負極材料として利用可能な炭素材料に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】携帯電話や携帯用情報機器（例えば、所謂電子手帳や携帯用パーソナルコンピュータ）などに代表される携帯用電子機器類の小型化、薄型化および軽量化が目覚しく進展しつつある今日では、そのような携帯用電気機器類を駆動するための小型で軽量の二次電池の開発が要望されている。このような背景の下、小型に構成でき、しかも高エネルギー密度を有するリチウム二次電池が注目を集めており、その開発が盛んに行われている。因みに、リチウム二次電池は、単に小型化できるというだけではなく、環境に悪影響を与える可能性が小さく、また、安全性も高いことから、最近では、電気自動車用電池として、或いは分散型の電力貯蔵用電池としての展開も期待されている。

30 【0003】ところで、リチウム二次電池用の負極材料として、箔状のリチウムやリチウム合金を用いたものが古くから知られている。ところが、リチウムを負極に用いたものは、充放電を繰り返すに従って負極に樹枝状リチウム（デンドライト）が生成し、これが正極と負極との間の短絡を引き起こすことになるため、充放電のサイクル寿命が短いという欠点を有している。一方、リチウム合金を負極に用いたものは、充放電に伴うリチウムイオンの出入りにより結晶構造が大きく変化し、その際の膨張・収縮による体積変化に起因して、リチウムを負極に用いた場合と同様に充放電のサイクル寿命が短いという欠点を有している。

40 【0004】そこで、充放電のサイクル特性を高めることができるリチウム二次電池用負極材料として、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な炭素材料が提案されており、現在ではこれが主流になりつつある。炭素材料からなるリチウム二次電池用の負極材料は、主として、結晶性が小さな炭素系のものと、結晶性が大きな黒鉛系のものとの2種類に分類することができる。ここで、黒鉛系の負極材料は、充放電時にリチウムイオンを取込むと、組成がC₆Liで示される化合物となり、理論充放電容

量が 372 Ah/kg になる。この値は、リチウムそのものの理論充放電容量である $3,800 \text{ Ah/kg}$ と比較すると $1/10$ 以下であり、極めて小さい。これに対し、炭素系の負極材料は、黒鉛系のものに比べて大きな充放電容量、例えば、 400 Ah/kg 以上の充放電容量を実現可能とされている。ところが、このような炭素系の負極材料は、導電性が低いために過電圧が大きく、初期効率が 80% 前後と低い。因みに、負極の初期効率は、リチウム二次電池を小型にかつ安価に構成する上での重要なパラメーターである。すなわち、負極材料の初期効率が低い場合は、それに対してより多くの正極材料が必要となるため、リチウム二次電池が高価になり、同時にそのような多くの正極材料をパッキングする必要性からリチウム二次電池が必然的に大型化してしまう。

【0005】本発明の目的は、初期効率が高くかつ放電容量が大きなリチウム二次電池用負極を達成するための炭素材料を実現することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る炭素材料は、炭素質材料と、リチウムと合金を形成し得る金属およびその化合物のうちの少なくとも1種とを含むものである。この炭素材料の一形態は、例えば、炭素質材料がリチウムと合金を形成し得る金属およびその化合物のうちの少なくとも1種を含有している。また、この炭素材料の他の形態は、例えば、炭素質材料と、リチウムと合金を形成し得る金属およびその化合物のうちの少なくとも1種との混合物である。

【0007】ここで、リチウムと合金を形成し得る金属は、例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イリジウム、銀、カドミウム、水銀、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、スズ、鉛、アンチモン、ビスマスおよびテルルからなる群から選ばれた少なくとも1種である。また、炭素質材料は、例えば、積層指数が $0.3 \sim 0.8$ のものである。

【0008】本発明に係る炭素材料の製造方法は、加熱処理により炭素質材料に変換し得る炭素質材料用原料と、リチウムと合金を形成し得る金属およびその金属の化合物のうちの少なくとも1種と、炭素質材料用原料を架橋するための架橋剤とを含む混合物を調製する工程と、得られた混合物を酸触媒の存在下で加熱処理して炭素前駆体を得る工程と、当該炭素前駆体を炭化する工程とを含んでいる。

【0009】この製造方法は、例えば、炭素前駆体を炭化する前に不融化する工程をさらに含んでいる。また、この製造方法で用いられる炭素質材料用原料は、例えば、ピッチおよびタールのうちの少なくとも1種である。さらに、この製造方法で用いられる、リチウムと合金を形成し得る金属は、例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イリジウム、銀、カドミウム、水銀、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タ

リウム、ケイ素、スズ、鉛、アンチモン、ビスマスおよびテルルからなる群から選ばれた少なくとも1種である。

【0010】本発明に係る炭素材料の他の製造方法は、炭素質材料の粉末と、リチウムと合金を形成し得る金属およびその化合物のうちの少なくとも1種の粉末とを混合する工程を含んでいる。

【0011】ここで用いられる炭素質材料は、例えば、加熱処理により炭素質材料に変換し得る炭素質材料用原料と、当該炭素質材料用原料を架橋するための架橋剤とを含む混合物を調製する工程と、得られた混合物を酸触媒の存在下で加熱処理して炭素前駆体を得る工程と、当該炭素前駆体を炭化する工程とを含む工程を経て得られたものである。なお、この際に用いられる炭素質材料用原料は、例えば、ピッチおよびタールのうちの少なくとも1種である。

【0012】本発明に係る炭素材料は、例えば、リチウム二次電池用負極材料として使用される。本発明に係るリチウム二次電池用負極は、本発明に係る炭素材料を含んでいる。本発明に係るリチウム二次電池は、本発明に係るリチウム二次電池用負極を備えている。

【0013】

【発明の実施の形態】炭素材料

本発明の炭素材料で用いられる炭素質材料は、加熱処理により炭素を生成し得る公知の有機物質、すなわち炭素質材料用原料を加熱処理して炭化したものであれば特に限定されるものではない。例えば、石炭系ピッチ、石炭系タール、石炭系重質油、石油系ピッチ、石油系タール、石油系重質油、ポリアクリロニトリルなどの溶融ポリマーおよびフェノール樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種の炭素質材料用原料を加熱して炭化したものが炭素質材料として用いられる。

【0014】本発明で用いられる上述の炭素質材料は、下記の式(1)で示される積層指数 (Stacking Index: SI) が $0.3 \sim 0.8$ の範囲のものが好ましい。なお、式(1)において、 I_m は粉末X線回折測定により得られる(002)面の回折強度を示し、また、 I_a は同測定により得られる $2\theta = 33^\circ$ 付近の最小強度を示している。

【0015】

【数1】

$$SI = (I_m - I_a) / I_m \quad \dots (1)$$

【0016】本発明で用いられる炭素質材料の積層指数が 0.3 未満の場合は、リチウムのインターカレーションが起こりにくくなるおそれがある。逆に、 0.8 を超えると、炭素質材料が黒鉛系材料に近づくことになるため、容量が十分に高まらないおそれがある。このような積層指数のより好ましい範囲は、通常、 0.4 以上 0.75 以下、さらに好ましい範囲は 0.45 以上 0.7 以下、さらに好ましい範囲は 0.5 以上 0.65 以下、さ

らに好ましい範囲は0.55以上0.63以下である。

【0017】炭素質材料の形状・形態は特に限定されるものではなく、鱗片状、塊状、繊維状、ウイスキー状、球状および破砕状などの各種のものである。また、このような炭素質材料の平均粒径は、通常、1~30 μ m程度が好ましい。なお、炭素質材料は、2種以上の形状・形態のものの混合物であってもよい。

【0018】一方、本発明の炭素質材料で用いられる金属は、リチウムと合金を形成し得る金属である。このような金属としては、例えば、元素の周期表におけるIIA族金属元素、IIIB族金属元素、IB族金属元素、IIB族金属元素、IIIB族金属元素、IVB族金属元素、VB族金属元素、VIB族金属元素を挙げることができる。このうち、初期効率が高くかつ容量が大きナリチウム二次電池用負極を達成し易い理由で、IIA族金属元素であるカリウム、ストロンチウムおよびバリウム、IIIB族金属元素であるイリジウム、IB族金属元素である銀、IIB族金属元素であるカドミウムおよび水銀、IIIB族金属元素であるホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムおよびタリウム、IVB族金属元素であるケイ素、スズおよび鉛、VB族金属元素であるアンチモンおよびビスマス、並びにVIB族金属元素であるテルルからなる群から選ばれた少なくとも1種を用いるのが特に好ましい。

【0019】なお、上述のようなリチウムと合金を形成し得る金属は、金属そのものとして本発明の炭素質材料に含まれていてもよいし、金属化合物として本発明の炭素質材料に含まれていてもよい。勿論、金属そのものと金属化合物とが同時に含まれていてもよい。すなわち、上述の金属およびその化合物のうちの少なくとも1種が用いられればよい。ここで、金属化合物としては、上述のような各種金属の有機酸塩（例えば酢酸塩）、無機酸塩（例えば、塩化物、炭酸塩、硝酸塩）、炭化物および窒化物などを挙げることができる。以下、上述の金属およびその化合物のうちの少なくとも1種のことを総称して、単に「金属」と言う場合がある。

【0020】本発明の炭素質材料は、リチウムと合金を形成し得る上述の金属の含有状態により分類することができる。すなわち、上述の炭素質材料が、その内部にリチウムと合金を形成し得る上述の金属を含有している場合（形態1）、および上述の炭素質材料と、上述の金属との混合物である場合（形態2）の2種類に分類することができる。但し、いずれの形態の場合でも、金属の含有量は、通常、本発明の炭素質材料全体の0.1~25重量%に設定するのが好ましい。金属の含有量が0.1重量%未満の場合は、本発明の炭素質材料をリチウム二次電池用負極材料として使用する場合、初期効率が高くかつ容量が大きナリチウム二次電池用負極を実現できないおそれがある。逆に、25重量%を超える場合は、サイクル特性が低下するおそれがある。

【0021】なお、金属の含有量は、上述の範囲のうち、1重量%以上20重量%以下に設定するのがより好ましく、2重量%以上15重量%以下に設定するのがさらに好ましく、3重量%以上10重量%以下に設定するのがさらに好ましい。金属の含有量として特に好ましい範囲は、4重量%以上（より好ましくは5重量%以上）でありかつ10重量%以下である。

【0022】因みに、本発明の炭素質材料が上述の金属を金属化合物として含む場合、上述の金属の含有量は金属元素換算の値である。

【0023】炭素質材料の製造方法

本発明の炭素質材料は、上述の形態に対応して、次の2通りの方法に従って製造することができる。

（製造方法1）この製造方法では、先ず、炭素質材料用原料、金属または金属化合物（以下、この製造方法1に関する説明において、単に「金属化合物」と表現する場合がある）および架橋剤を含む混合物を調製する。

【0024】ここで用いられる炭素質材料用原料は、既述のものであり、1種類のもののみが単独で用いられてもよいし、2種以上のものが併用されてもよい。因みに、ここで用いられる炭素質材料用原料として好ましいものは、低コストである点でピッチおよびタールのうちの少なくとも1種である。また、金属は、リチウムと合金を形成し得る上述の金属（例えば、粉末状のもの）であり、一方、金属化合物は、リチウムと合金を形成し得る上述の金属の既述の金属化合物である。このような金属および金属化合物は、それぞれ1種類のもののみが単独で用いられてもよいし、2種以上のものが併用されてもよい。また、金属と金属化合物とが併用されてもよい。さらに、架橋剤は、炭素質材料用原料を架橋するためのものであり、種々の2官能または3官能以上の多官能性化合物、好ましくは多官能性芳香族化合物の1種または2種以上が用いられる。なお、多官能性化合物は、官能基として、例えばハロゲン化脂肪族基（好ましくはハロゲン化メチル基）、アルコール性水酸基、ハロゲン化カルボニル基、アルデヒド基、アルコキシ基（好ましくはメトキシ基）を有するものが好ましい。

【0025】なお、ここで利用可能な架橋剤としては、例えば、キシレンジクロライドなどの芳香族ジメチレンハライド、キシレングリコールなどの芳香族ジメタノール、テレフタル酸クロライド、イソフタル酸クロライド、フタル酸クロライドおよび2,6-ナフタレンジカルボン酸クロライドなどの芳香族ジカルボニルハライド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-メトキシベンズアルデヒド、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒドおよびサリチルアルデヒドなどの芳香族アルデヒド、ベンズアルデヒドジメチルアセタールなどの芳香族アセタールを挙げることができる。

【0026】上述の混合物の調製方法は、特に限定され

るものではなく、成分を均一に混合することができる方法であれば、公知の各種の方法を採用することができる。例えば、炭素質材料用原料が加熱時に液状を呈するものである場合は、加熱して液状にした炭素質材料用原料に対して金属化合物および架橋剤を添加し、これらを均一に混合することができる。また、この場合は、加熱前の炭素質材料用原料に対して金属化合物および架橋剤を加え、その後炭素質材料用原料を加熱して液状にし、均一に混合することもできる。

【0027】このような混合方法の場合、金属化合物は、粉末状態で炭素質材料用原料に対して添加されてもよいし、所定の溶媒に溶解または分散させた状態で炭素質材料用原料に対して添加されてもよい。但し、通常は、後者の方法を採用する方が炭素質材料用原料と金属化合物とのより均一な混合物を得ることができることから好ましい。

【0028】金属化合物を溶解または分散させるために用いる溶媒は、金属化合物の種類に応じて適宜選択することができるが、通常は有機溶媒、特に極性溶媒、具体的にはキノリンなどの含窒素芳香族化合物および酢酸などのカルボン酸類が好ましく用いられる。因みに、後述するような炭素前駆体を得るための工程において用いる酸触媒の種類によっては、例えば当該工程において酢酸を酸触媒として用いる場合は、当該酸触媒そのものを金属化合物を溶解または分散させるための溶媒として用いることもできる。

【0029】上述の混合方法において、炭素質材料用原料を加熱する場合の温度は、炭素質材料用原料が分解しない範囲において適宜設定することができる。例えば、炭素質材料用原料としてピッチまたはタールを用いる場合、加熱温度は、通常、100℃以上350℃以下、好ましくは150℃以上300℃以下、より好ましくは200℃以上280℃以下に設定する。

【0030】この工程で調製する上述の混合物において、炭素質材料用原料に対する金属化合物の混合割合は、通常、後述する炭化工程における炭素質材料用原料の炭素化歩留まりを考慮しつつ、本発明に係る炭素材料中に含まれる上述の金属の含有量が上述の範囲になるよう設定するのが好ましい。一方、架橋剤の混合割合は、本発明の炭素材料を構成する炭素質材料に求められる特性、例えば、積層指数、結晶子サイズおよび格子定数等に応じて広い範囲で適宜調整することができるが、通常は炭素質材料用原料の重量平均分子量の0.01モル以上5モル以下、好ましくは0.05モル以上3モル以下に設定される。

【0031】次に、上述の工程により得られた混合物から炭素前駆体を調製する。ここでは、得られた混合物を酸触媒の存在下で加熱処理し、目的とする炭素前駆体を得る。

【0032】この工程で用いられる酸触媒は、架橋剤に

よる炭素質材料用原料の架橋反応を促進するためのものであり、そのような架橋反応を促進する機能を有する酸であれば特に限定されることなく各種のものを利用することができる。具体的には、スルホン酸類やカルボン酸類などの有機酸、塩酸、硫酸および硝酸などの無機酸を使用することができる。

【0033】なお、酸触媒は、上述の混合物を加熱処理する直前に、当該混合物に添加されてもよいし、混合物を調製する際に同時に添加されていてもよい。酸触媒の使用量は、通常、混合物中に含まれる炭素質材料用原料を基準として、0.5～10重量%に設定されるのが好ましく、1～5重量%に設定されるのがより好ましい。酸触媒の使用量が0.5重量%未満の場合は、炭素質材料用原料の架橋反応が促進されにくくなるおそれがある。逆に、10重量%を超えると、本発明の炭素材料中に酸触媒が不純物として残留するおそれがある。

【0034】この工程における加熱処理時の設定温度は、架橋剤による炭素質材料用原料の架橋反応および炭素質材料用原料の重縮合反応を促進させることができる温度範囲であり、通常は250℃以上400℃以下に設定するのが好ましく、280℃以上（より好ましくは300℃以上）350℃以下に設定するのがさらに好ましい。設定温度が250℃未満の場合は、架橋反応および重縮合反応が進行しにくくなり、混合物から炭素前駆体が得られ難くなるおそれがある。逆に、400℃を超える場合は、炭素質材料用原料が分解してしまうおそれがある。因みに、炭素質材料用原料を架橋させることにより、後述する炭化工程において、積層指数が上述のような特定の範囲にある炭素質材料が得られる。

【0035】混合物の加熱処理方法としては、例えば、混合物を蒸留する方法、混合物に対して酸素やオゾンなどの活性ガスを吹き込みながら加熱する方法および窒素やアルゴンなどの不活性ガスを吹き込みながら加熱する方法を採用することができる。

【0036】上述のような加熱処理工程を経て得られた炭素前駆体は、次に、さらに加熱処理されて炭化される。これにより、炭素前駆体は炭素質材料に変換され、目的とする炭素材料が得られる。この際、炭素前駆体は、予め不融化处理されていてよい。炭素前駆体に対して不融化处理を施す場合は、炭素前駆体を空気などの酸化雰囲気中で加熱する。この場合の加熱温度は、通常、150℃以上400℃以下に設定するのが好ましく、200℃以上300℃以下に設定するのがより好ましい。このような不融化处理により、炭素前駆体は、炭化工程において互いに熱融着するのが抑制され得る。

【0037】炭素前駆体を炭化する際には、炭素前駆体を非酸化性雰囲気中で加熱処理する。この場合の加熱温度は、通常、800℃以上1,500℃以下に設定するのが好ましく、1,000℃以上1,300℃以下に設定するのがより好ましい。加熱温度が800℃未満の場

合は、炭素前駆体の炭化が進行しにくく、炭化収率が低下するおそれがある。逆に、1,500℃を超えると、リチウム二次電池用負極材料としての容量が低下するおそれがある。

【0038】なお、炭素前駆体は、上述のような炭化のための加熱処理前に、予め繊維状、粉末状、粒子状などの所望の形状・形態に加工されていてもよい。因みに、このような加工は、通常、炭素前駆体に対する上述の不融化処理前に実施しておくのが好ましい。

【0039】以上のような製造方法により製造される炭素材料は、上述の形態1の炭素材料、すなわち、炭素質材料が、その内部にリチウムと合金を形成し得る上述の金属を含有しているものである。この炭素材料は、上述の製造工程において、炭素質材料用原料に対して金属化合物を均一に分散させた混合物を調製しているので、炭素質材料中にリチウムと合金を形成し得る金属が均一に分散されている。

【0040】（製造方法2）この方法では、予め用意された炭素質材料と、リチウムと合金を形成し得る金属および上述のような当該金属の化合物（金属化合物）のうちの少なくとも1種とを混合する。この製造方法で用いられる炭素質材料は、例えば、リチウムと合金を形成し得る金属およびその化合物を用いずに、上述の製造方法1と同様にして得られた炭素質材料である。また、その他にも、例えば、カーボンブラック、塩化ビニリデン樹脂、砂糖、セルロース、アセトンフルフラール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂および木炭類などの有機物質を常法に従って炭化したもの、好ましくは常法により不融化した後に炭化したものを用いることもできる。

【0041】上述の炭素質材料と、リチウムと合金を形成し得る金属およびその化合物のうちの少なくとも1種とを混合する方法としては、製造過程において予め繊維状、粉末状または粒子状などに加工された炭素質材料と上述の金属およびその化合物のうちの少なくとも1種の粉末とを混合する方法、並びに炭素質材料と上述の金属およびその化合物のうちの少なくとも1種とを粉砕しながら混合する方法を採用することができる。

【0042】炭素質材料と金属およびその化合物のうちの少なくとも1種とを混合する場合に用いられる混合機としては、例えば、ナウターミキサーやリボンブレンダーを挙げることができる。一方、炭素質材料と金属およびその化合物のうちの少なくとも1種とを粉砕しながら混合する場合に用いられる粉砕・混合機としては、例えば、ボールミル、ハンマーミル、CFミル、アトマイザーミルなどを挙げることができる。

【0043】なお、炭素質材料と金属およびその化合物のうちの少なくとも1種との混合割合は、上述の製造方法1の場合と同様に設定される。以上のような製造方法により製造される炭素材料は、上述の形態2の炭素材料、すなわち、炭素質材料と、リチウムと合金を形成し

得る金属およびその化合物のうちの少なくとも1種との混合物である。

【0044】リチウム二次電池用負極

本発明の炭素材料は、リチウム二次電池用負極の活物質、すなわち負極材料として用いることができる。例えば、本発明の炭素材料は、常法により金属からなる集電体（端子）と組み合わせて成形すると、リチウム二次電池用負極を構成することができる。

【0045】本発明の炭素材料を用いたリチウム二次電池用負極を形成する場合は、通常、本発明の炭素材料と樹脂分散液とを混合してペーストを調製し、このペーストを集電体に対して塗布する。この際に用いられる樹脂分散液としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン樹脂やポリテトラフルオロエチレン樹脂などのフッ素樹脂、各種のポリオレフィン系樹脂および各種の合成ゴムをN-メチルピロリドンなどの有機溶媒中に分散したものである。

【0046】ペースト中における樹脂成分の含有量は、特に限定されるものではないが、通常、炭素材料100重量部に対し、固形分換算で3重量部以上20重量部以下に設定するのが好ましく、5重量部以上10重量部以下に設定するのがより好ましい。樹脂成分の割合が3重量部未満の場合は、充放電中に電極の剥離が生じるおそれがある。逆に、20重量部を超える場合は、電極全体としての充放電容量を低下させるおそれがある。

【0047】リチウム二次電池

本発明のリチウム二次電池は、正極、負極、電解質およびこれらを収納するための容器（ケース）を主に備えており、円筒型、角型、ボタン型などの所望の形状に形成し得る。なお、このリチウム二次電池は、必要に応じてガスケットや封口板を備えていてもよい。

【0048】ここで、正極は、リチウムを含有する酸化物、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 または LiMn_2O_4 などの活物質と公知のバインダーとを混合してペースト状にしたものを金属製などの集電体上に塗布したものであり、また、負極は、本発明に係る炭素材料を用いて形成された上述のリチウム二次電池用負極である。さらに、電解質は、例えば、非プロトン性有機溶媒などの有機溶媒に塩を溶解した電解液であって正極と負極との間に配置されており、例えば、正極と負極との短絡を防止するための、多孔質ポリプロピレン樹脂製不織布などのポリオレフィン樹脂系多孔質膜からなるセパレーターに含浸されて保持されている。

【0049】上述の電解質を構成する塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCl および LiI などの溶媒和しにくいアニオンを生成し得る塩を用いることができる。一方、非プロトン性有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチル

カーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートおよびγ-ブチロラクトンなどのエステル類、テトラヒドロフランや2-メチルテトラヒドロフランなどのフラン類、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、ジエトキシエタンおよびメトキシエトキシエタンなどのエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジエチレングリコール、ギ酸メチル並びに酢酸メチルなどを挙げることができる。これらの非プロトン性有機溶媒は、2種以上が併用されてもよい。

【0050】なお、本発明のリチウム二次電池は、上述の電解液に代えて、公知の無機固体電解質や高分子固体電解質などを用いた場合も同様に実施することができる。

【0051】本発明のリチウム二次電池は、負極が本発明の炭素材料を用いて形成されているため、従来のものに比べて初期効率が高くかつ充放電容量が大きく、しかも充放電サイクル特性（寿命）が良好である。これは、本発明の炭素材料が、①リチウムと合金を形成し得る金属を含んでいるために高い導電性を示し、過電圧が低く高い放電容量を示す負極を実現できること、②リチウムと合金を形成し得る金属が充放電過程においてリチウムと合金を形成する際に生じる結晶構造の変化による体積変化を、体積変化が小さい炭素質材料により吸収することができるため、負極のサイクル特性の向上に寄与することができること、③炭素質材料の積層指数が上述の範囲の場合、負極の充放電容量およびサイクル特性を特に高めることができること、などの特徴を相乗的に発揮し得るためと考えられる。

【0052】本発明のリチウム二次電池は、上述のように負極の容量および初期効率が高いため、正極の活物質量を抑制することができる。このため、このリチウム二次電池は、多量の正極活物質量を収容するための大型の容器を用いる必要がないので、従来のものに比べて容量を維持しながら小型化することができる。

【0053】

【実施例】実施例1（炭素材料の調製）

キノリン不溶分を含まない軟化点が68. 2℃のピッチ（重量平均分子量=約1, 000）500g、ジメチルパラキシレングリコール（架橋剤）30gおよびパラトルエンスルホン酸（酸触媒）10gを1リットルの小型反応器内に仕込み、250℃に加熱して溶解させた。そして、小型反応器の内容物を攪拌しながら粉末状の酢酸銀10. 0gを徐々に添加し、添加終了後、更に0. 5時間攪拌を継続した。

【0054】次に、小型反応器内のピッチを330℃に加熱し、常圧下で攪拌しながら5リットル/分の割合で空気を240分間吹き込んでピッチを重縮合させた。こ

れを室温まで冷却したところ、炭素前駆体（固形状炭素）が得られた。この炭素前駆体をボールミルを用いて粉碎し、続いて、これを2リットル/分の割合で空気を供給しながら2℃/分の昇温速度で300℃まで加熱し、不融化处理した。不融化处理された炭素前駆体を通常の熱処理炉を用いて窒素気流中で1, 100℃まで加熱し、2時間保持した。この結果、炭素前駆体が炭化され、炭素材料が得られた。

【0055】実施例2（炭素材料の調製）

キノリン不溶分を完全に除去したコールタール1, 000gを蒸留フラスコ内に入れ、フラスコ内を窒素雰囲気中に設定した後、コールタールを50～70℃に加熱した。一方、100mlのキノリンが入ったビーカー内に酢酸銀15. 0gを加え、常温で溶解させた。

【0056】フラスコ内で加熱されているコールタール中にビーカーの内容物を徐々に滴下し、約0. 5時間攪拌した。続いて、減圧下においてフラスコの内容物を蒸留し、キノリンとコールタール中の軟質分とを除去したところ、軟化点が82. 6℃のピッチ（重量平均分子量=約1, 200）が得られた。

【0057】得られたピッチ500g、ジメチルパラキシレングリコール（架橋剤）30gおよびパラトルエンスルホン酸（酸触媒）10gを1リットルの小型反応器内に仕込み、250℃で溶解した。そして、小型反応器の内容物を攪拌しながら粉末状の酢酸銀10. 0gを徐々に添加し、添加終了後、更に0. 5時間攪拌を継続した。

【0058】次に、小型反応器内のピッチを330℃に加熱し、常圧下で攪拌しながら5リットル/分の割合で空気を240分間吹き込んでピッチを重縮合させた。これを室温まで冷却したところ、炭素前駆体（固形状炭素）が得られた。この炭素前駆体をボールミルを用いて粉碎し、その後、実施例1の場合と同様にして不融化处理および加熱処理（炭化处理）を実施して炭素材料を得た。

【0059】実施例3（炭素材料の調製）

軟化点が68. 2℃のピッチ（重量平均分子量=約1, 000）500g、ジメチルパラキシレングリコール（架橋剤）30gおよびパラトルエンスルホン酸（酸触媒）10gを1リットルの小型反応器内に仕込み、温度を150～170℃に調整してピッチを溶解した。一方、0. 1重量%の酢酸を含むキノリン50mlをビーカー内に仕込み、これに酢酸銀15. 0gを添加して70～80℃で溶解させた。

【0060】小型反応器内で150～170℃に加熱されているピッチ中にビーカーの内容物を徐々に滴下し、約0. 5時間攪拌した。続いて、小型反応器内のピッチを330℃に加熱し、常圧下で攪拌しながら5リットル/分の割合で空気を240分間吹き込んでピッチを重縮合させた。これを室温まで冷却したところ、炭素前駆体

(固形状炭素)が得られた。この炭素前駆体をボールミルを用いて粉碎し、その後、実施例1の場合と同様に不融化处理および加熱処理(炭化处理)を実施して炭素材料を得た。

【0061】実施例4(炭素材料の調製)

キノリン不溶分を含まない軟化点が68.2℃のピッチ(重量平均分子量=約1,000)500g、ジメチルパラキシレングリコール(架橋剤)30gおよびパラトルエンスルホン酸(酸触媒)10gを1リットルの小型反応器内に仕込み、250℃に加熱して0.5時間攪拌した。そして、小型反応器内の温度を330℃に高め、常圧下で攪拌しながら5リットル/分の割合で空気を240分間吹き込んでピッチを重合させた。これを室温まで冷却したところ、炭素前駆体(固形状炭素)が得られた。

【0062】得られた炭素前駆体をボールミルを用いて粉碎し、続いて、これを2リットル/分の割合で空気を供給しながら2℃/分の昇温速度で300℃まで加熱し、不融化处理した。不融化处理された炭素前駆体を通常の熱処理炉を用いて窒素気流中で1,100℃まで加熱し、2時間保持した。この結果、炭素前駆体が炭化され、炭素質材料が得られた。

【0063】得られた炭素質材料18gに対して平均粒径が1~2μmの銀粉末(株式会社レアメタリック製)2gを混合し、この混合物を遊星式のボールミルを用いて十分に攪拌・粉碎し、炭素質材料と銀粉末とが均一に混合された炭素材料を得た。

【0064】比較例1(炭素材料の調製)

酢酸銀を用いずに実施例1の場合と同様に操作し、炭素材料を得た。

【0065】評価

実施例1~4および比較例1でそれぞれ得られた炭素材料92重量部をポリフッ化ビニリデン樹脂8重量部と混合し、これを適量のN-メチルピロリドンに溶解させて攪拌し、スラリー状混合物を得た。このスラリー状混合物を電解銅箔上にドクターブレードを用いて塗布し、1*

*10℃で30分間乾燥した後、ロールプレス機を用いてプレスしてリチウム二次電池用負極を得た。この負極から1cm²の電極を切り出し、試験電極とした。この試験電極に対し、200℃で6時間の真空乾燥を施した。

【0066】比較のため、炭素材料に代えて平均粒径が1~2μmの銀粉末(株式会社レアメタリック製:後の表1において、「比較例2」として表示された負極材料である)を同量用い、同様の試験電極を作成した。

【0067】負極として得られた試験電極を、対極として当該負極に対して充分量のリチウム金属を、電解液としてLiClO₄を1モル/リットルの濃度で含むプロピレンカーボネート溶液を、さらにセパレーターとしてポリプロピレン樹脂不織布をそれぞれ使用してリチウム二次電池を作製した。

【0068】このリチウム二次電池について、充放電特性(放電容量および初期効率)を調べた。ここでは、電圧が10mVになるまでは1mA/cm²の定電流条件下で充電し、電位が10mVに達してからは定電圧充電を合計時間が12時間になるまで実施した。また、放電は、1mA/cm²の定電流条件下、電圧が1.3V以上になるまで実施した。なお、充放電は10サイクル繰り返し、第1サイクル目の放電容量と第10サイクル目の放電容量とを比較した。結果を表1に示す。

【0069】なお、表1において、積層指数は、実施例1~4および比較例1で得られた炭素材料に対して粉末X線回折法による分析を実施し、その結果に基づいて既述の式(1)に従って求めた値である。因みに、粉末X線回折の測定条件および積層指数の算出方法は、藤本宏之、白石稔「炭素」167,101(1995)、M. Shiraishi and K. Kobayashi "Bull. Chem. Soc. Jap." 46, 2575(1973)および白石稔、真田雄三「日本化学会誌」1,153(1976)を参考にした。

【0070】

【表1】

表 1

負極材料	積層指数	炭含有量 (%)	第1サイクル 目放電容量 (Ah/kg)	初期効率 (%)	第10サイク ル目放電容量 (Ah/kg)
実施例1	0.57	5.3	472	85	469
実施例2	0.63	6.2	478	84	474
実施例3	0.65	7.8	483	86	481
実施例4	0.58	10.0	491	82	485
比較例1	0.58	0	434	78	429
比較例2	-	100	620	76.2	330

【0071】

【発明の効果】本発明の炭素材料は、リチウムと合金を形成し得る金属およびその化合物のうちの少なくとも1

種を含んでいるため、初期効率が高くかつ放電容量が大きなりチウム二次電池用負極を実現することができる。

【0072】また、本発明のリチウム二次電池用負極

は、本発明の炭素材料を用いているため、初期効率が高くかつ放電容量が大きい。
【0073】さらに、本発明のリチウム二次電池は、本*

* 発明のリチウム二次電池用負極を用いているため、初期効率が高くかつ放電容量が大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 北場 勝也
大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号
大阪瓦斯株式会社内

※ 10

※ (72)発明者 嘉数 隆敬
大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号
大阪瓦斯株式会社内
(72)発明者 ナタラジャン チンナサミイ
大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号
大阪瓦斯株式会社内